

MONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP9161776
Publication date: 1997-06-20
Inventor(s): ITO TAKASHI; YOSHIHISA HIROYOSHI; CHIN HOUYU
Applicant(s):: YUASA CORP
Requested Patent: ☐ JP9161776
Application Number: JP19950320575 19951208
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/02 ; H01M4/40 ; H01M4/62
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a good electron transmission network and improve the discharging capacity by forming a negative electrode with a mixture of active material grains capable of storing and releasing lithium and a conductive material practically forming no alloy or no compound with lithium.

SOLUTION: Artificial graphite is used as a negative electrode material, Ni powder is mixed with graphite grains, they are mixed with an N-2-methyl- pyrrolidone(NMP) solution dissolved with polyvinylidene fluoride, the mixture is applied on a Cu foil, and it is dried and applied with roll pressing to form a negative electrode. LiCoO₂ powder is used as a positive electrode active material, it is mixed with acetylene black powder, they are kneaded with the NMP solution dissolved with polyvinylidene fluoride, the mixture is applied on a Cu foil, and it is dried and applied with roll pressing to form a positive electrode. Grains of the material practically forming no compound or no alloy are used as a conductive material, the shape, size, and composition of the conductive material are not changed after charging and discharging are repeated, satisfactory cycle performance is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-161776

(43)公開日 平成9年(1997)6月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/40			4/40
	4/62			4/62 B

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平7-320575
(22)出願日 平成7年(1995)12月8日

(71)出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号
(72)発明者 伊藤 隆
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内
(72)発明者 吉久 洋悦
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内
(72)発明者 陳 芳瑜
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】 リチウムを吸蔵放出可能な活物質粒子からなる負極の電子電導性を安定的に保つことを目的とする。

【構成】 負極が、リチウムを吸蔵放出可能な活物質粒子と、実質的にはリチウムと合金または化合物を形成しない導電材との混合物から成る非水二次電池とすることで、上記目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極が、リチウムの吸蔵放出が可能な活物質粒子と、実質的にはリチウムと合金または化合物を形成しない導電材との混合物から成ることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 導電材が、Ni、CuまたはFeである請求項1記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極にリチウムの吸蔵放出が可能な炭素粒子、遷移金属の酸化物、またはカルコゲン化物を用いる非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、負極の電子伝導性を確保するため、リチウムを吸蔵放出可能な形状、粒度の異なる2種以上の炭素粒子を混合したり、炭素粒子の表面に例えば無電解メッキにより金属層を析出させたり、遷移金属酸化物またはカルコゲン化物を負極に用いた場合には炭素粒子を混合する方法が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のこの種の負極を用いた電池では、充放電サイクル経過に伴う容量低下が大であった。具体的な現象としては、負極インピーダンスが増大するために容量が低下していた。負極のインピーダンス増大原因は明かではないが、充放電反応によって負極活物質粒子の大きさが繰り返し変化するため、粒子同士の接触が不十分になり、電子伝導度が低下するためと推定された。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、実質的にリチウムと合金または化合物を形成せず、従って充放電を繰り返しても形状、寸法の変化しない材料から選ばれた導電材を負極活物質に添加することにより、負極の電子伝導を安定に保つものである。

【0005】ここでいう実質的にリチウムと合金または化合物を形成しない材料とは、該材料とリチウムとを接触させた場合、該材料の固溶体中に含まれるリチウムの比率が最大5重量%以下になる材料を指す。このような材料として適当なのはNi、CuまたはFeである。

【0006】なお、本発明では、活物質粒子と導電材粒子を混合使用するのであるが、高い導電性、充放電を繰り返しても安定した導電性を得るには、導電材の粒径は活物質粒子の粒径の $1/20 \sim 1/5$ が適当で、混合比は5～30重量%がよい。

【0007】また、導電材粒子表面に突起のあるもの、または連鎖状のものが活物質粒子とのコンタクトがよく、高い導電性や電子伝導の安定性が良いことが分かった。

【0008】

【発明の実施の形態】（実施例1）負極活物質として粒径約 $10\mu\text{m}$ の人造黒鉛を使用し、該黒鉛粒子に粒径約 $1\mu\text{m}$ のNi粉を混合した。黒鉛とNi粉の混合比は重量比で9:1とした。Ni粉には連鎖状構造を有するインコ社製タイプ255を用いた。

【0009】黒鉛とNi粉の混合粉末96重量部と、ポリフッ化ビニリデンを10重量%溶解させたN-2-メチルピロリドン（以下、NMPと言う。）溶液40重量部とを混合した後、Cu箔上に塗布した。塗布厚みは $250\mu\text{m}$ とした。塗布した後、乾燥しNMPを除去し、更にロールプレスに掛けて負極とした。

【0010】正極活物質として LiCoO_2 粉末を使用した。該 LiCoO_2 粉末90重量部にアセチレンブラック粉末10重量%を混合し、該混合粉末95重量部と、ポリフッ化ビニリデンを10重量%溶解させたNMP溶液50重量部とを混練し、Cu箔上に塗布した。塗布厚みは $250\mu\text{m}$ とした。塗布後乾燥し、NMPを除去した後、ロールプレスして正極とした。

【0011】正極、セパレータ、負極の順に積層し、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートの混合溶媒に1モルの LiPF_6 を溶解させた電解液を注液してセルを構成した。

【0012】次にこのセルを0.1CmA、4.2Vの定電流定電圧充電を10時間行い、30分の休止後、0.1CmAの電流で2.7Vまで放電した。その結果を図1に示す。図1から明らかな通り、50サイクル目の容量は、初期容量の約98%までしか低下しないことを確認した。

【0013】（実施例2）負極の導電材に粒径約 $1\mu\text{m}$ の球状のNi粉末を混合し、実施例1と同様方法にてセルを構成し、サイクル試験を実施した。その結果を図1に示す。図1から明らかな通り、初期容量は実施例1とほぼ同程度の容量が得られた。また、50サイクル目の容量は、初期容量の約96%までしか低下しないことを確認した。

【0014】（比較例1）負極に導電材を添加しなかった以外は、実施例1と同じ方法にてセルを構成し、サイクル試験を実施した。その結果を図1に示す。図1から明らかな通り、初期容量は実施例の約90%であり、50サイクル目の容量も、初期容量の約76%まで低下していた。

【0015】（比較例2）負極の導電材にリチウムと合金化する粒径約 $1\mu\text{m}$ のAg粉を混合し、実施例1と同じ方法にてセルを構成し、サイクル試験を実施した。その結果を図1に示す。図1から明らかな通り、初期容量は実施例とほぼ同程度の容量を得たが、50サイクル目の容量は、初期容量の約93%まで低下していた。

【0016】（比較例3）負極の導電材に粒径約 $0.2\mu\text{m}$ のNi粉末を混合し、実施例1と同じ方法にてセルを構成し、サイクル試験を実施した。その結果を図1に

示す。図1から明らかな通り、初期容量は実施例の約92%程度であり、50サイクル目の容量は、初期容量の約80%まで低下していた。これより、導電材の粒径をあまり小さくするのは良くないことが分かる。

【0017】

【発明の効果】以上の如く、負極活物質に導電材を添加することによって、良好な電子伝導ネットワークが形成され、放電容量が向上する。複数の突起または連鎖状構造を有する導電材、もしくは球状形状の導電材は良好な

電子伝導性を与える。また、導電材として実質的に化合物または合金を形成しない材質の粒子を使用することにより、充放電を繰り返しても導電材の形状、寸法、組成に変化が生ぜず、電子伝導ネットワークが安定に保たれるので、良好なサイクル性能が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水二次電池と比較例電池の充放電サイクル性能を示す図である。

【図1】

